

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/056498 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 45/74**,
47/232

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014241

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Dezember 2004 (14.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 58 655.5 15. Dezember 2003 (15.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NOACK, Reiner**
[DE/DE]; Am Sportplatz 1, 04932 Grossthiemig (DE).
RÜB, Lothar [DE/DE]; Am Schöneck 11, 67346 Speyer
(DE). **PALM, Clemens** [DE/DE]; Goethestrasse 3, 01109
Dresden (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PART-
NER**; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 29. September 2005

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF 2,3-CIS-SUBSTITUTED 2-ARYL PROPENALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2,3-CIS-SUBSTITUIERTEN 2-ARYLPROPENALEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 2,3-*cis*-substituted 2-aryl propenals by condensing a 2-aryl acetalde-
hyde I with a non-enolizable aldehyde compound II in the presence of a base. The inventive method is characterized in that the
reaction is carried out in a solvent mixture comprising at least one water-miscible organic solvent and water at a volume ratio V_{solvent} :
 V_{water} ranging between 10:1 and 0.5:1.

(57) Zusammenfassung: Die folgende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,3-*cis*-substituierten 2-Arylpropena-
len durch Kondensation eines 2-Arylacetaldehyds I mit einer nicht-enolisierbaren Aldehydverbindung II in Gegenwart einer Base,
dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem Lösungsmittelgemisch durchführt, das wenigstens ein mit Wasser misch-
bares organisches Lösungsmittel und Wasser in einem Volumenverhältnis $V_{\text{Lösungsmittel}}$: V_{Wasser} von 10:1 bis 0,5:1 umfasst.



WO 2005/056498 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat Application No
 PCT/EP2004/014241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/74 C07C47/232

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 352 675 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 31 January 1990 (1990-01-31) cited in the application	1-4,7,8, 10
Y	page 6; example A	1-11
X	----- DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut für Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am main DE; 27 June 1988 (1988-06-27), XP002335449 Database accession no. 573006 (REACTION .. ID)	1-3,8
Y	- Beilstein Reaction nr: 2044673 - abstract -/--	1-4,7-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2005

Date of mailing of the international search report

02/08/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Romano-Götsch, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/014241

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	& SCHORIGIN ET AL: CHEM. BER., vol. 66, 1933, pages 389-393, XP009050389	1-3,8
Y	page 389 "Kondensation von Benzaldehyde mit Phenyl-acetaldehyd" page 391	1-4,7-11
Y	----- COURTOT P., AUFFRET J.: J.CHEM.RES.MINIPRINT, vol. 10, 1981, pages 3516-3528, XP009050380 page 3524	1-11
Y	----- CLIMENT,MJ.ET AL: "Aldol Condensation on Solid catalysts: A Cooperative Effect between Weak Acid and Base Sites" ADV.SYNTH.CATAL., vol. 344, no. 10, 2002, pages 1090-1096, XP002335364 page 1090 page 1093, left-hand column page 1095 - page 1096	1-11
A	----- JI-HYUN KIM AND KULAWIEC R.J: "A Tandem Epoxide Isomerization-Aldol Condensation Process Catalyzed by Palladium Acetate Tributylphosphine" J.ORG.CHEM, vol. 61, 1996, pages 7656-7657, XP002335226 page 7656, right-hand column - page 7657, left-hand column; table 2	1-11
A	----- STERN R.L., KRAUSE,J.G.: "Enazine Chemistry II: The Mechanism of formation of 1-(cis-3-Phenylpropenyl)- 5-Phenylpyrazole from the Pyrolysis of Cinnamaldehyde Azine" J.HETEROCYCL.CHEM, vol. 5, 1968, pages 263-268, XP002335227 page 263, right-hand column -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014241

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0352675	A	31-01-1990	DE 3825586 A1	01-02-1990
			AU 610744 B2	23-05-1991
			AU 3900489 A	01-02-1990
			DD 283914 A5	31-10-1990
			EP 0352675 A2	31-01-1990
			HU 50586 A2	28-03-1990
			JP 2088561 A	28-03-1990
			NZ 230075 A	21-12-1990
			US 5028618 A	02-07-1991
			US 5098917 A	24-03-1992
			ZA 8905709 A	25-04-1990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C45/74 C07C47/232

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 352 675 A (BASF AKTIENGESellschaft) 31. Januar 1990 (1990-01-31) in der Anmeldung erwähnt	1-4,7,8, 10
Y	Seite 6; Beispiel A	1-11
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut für Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am main DE; 27. Juni 1988 (1988-06-27), XP002335449 Database accession no. 573006 (REACTION ID)	1-3,8
Y	- Beilstein Reaction nr: 2044673 - Zusammenfassung -/--	1-4,7-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Romano-Götsch, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	& SCHORIGIN ET AL: CHEM. BER., Bd. 66, 1933, Seiten 389-393, XP009050389	1-3,8
Y	Seite 389 "Kondensation von Benzaldehyde mit Phenyl-acetaldehyd" Seite 391	1-4,7-11
Y	----- COURTOT P., AUFFRET J.: J.CHEM.RES.MINIPRINT, Bd. 10, 1981, Seiten 3516-3528, XP009050380 Seite 3524	1-11
Y	----- CLIMENT,MJ.ET AL: "Aldol Condensation on Solid catalysts: A Cooperative Effect between Weak Acid and Base Sites" ADV.SYNTH.CATAL., Bd. 344, Nr. 10, 2002, Seiten 1090-1096, XP002335364 Seite 1090 Seite 1093, linke Spalte Seite 1095 - Seite 1096	1-11
A	----- JI-HYUN KIM AND KULAWIEC R.J: "A Tandem Epoxide Isomerization-Aldol Condensation Process Catalyzed by Palladium Acetate Tributylphosphine" J.ORG.CHEM, Bd. 61, 1996, Seiten 7656-7657, XP002335226 Seite 7656, rechte Spalte - Seite 7657, linke Spalte; Tabelle 2	1-11
A	----- STERN R.L., KRAUSE,J.G.: "Enazine Chemistry II: The Mechanism of formation of 1-(cis-3-Phenylpropenyl)- 5-Phenylpyrazole from the Pyrolysis of Cinnamaldehyde Azine" J.HETEROCYCL.CHEM, Bd. 5, 1968, Seiten 263-268, XP002335227 Seite 263, rechte Spalte	1-11

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014241

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0352675	A	31-01-1990	DE	3825586 A1	01-02-1990
			AU	610744 B2	23-05-1991
			AU	3900489 A	01-02-1990
			DD	283914 A5	31-10-1990
			EP	0352675 A2	31-01-1990
			HU	50586 A2	28-03-1990
			JP	2088561 A	28-03-1990
			NZ	230075 A	21-12-1990
			US	5028618 A	02-07-1991
			US	5098917 A	24-03-1992
			ZA	8905709 A	25-04-1990